第 29 卷 第 12 期
2015 年 12 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 12
December 2015

阳极氧化电压对钛合金TC4阳极氧化TiO_2膜层表面的影响*

严继康[1,2] 杨 钢[1] 唐婉霞[1,2] 吴云峰[1] 方树铭[1] 施 哲[3]

1. 昆明冶金研究院 昆明 650031
2. 昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093
3. 昆明理工大学冶金与能源工程学院 昆明 650093

摘 要 在草酸盐、硅酸盐和磷酸盐电解液体系中, 在钛合金Ti-6Al-4V(TC4)表面制备阳极氧化TiO_2膜层, 研究了TiO_2膜层的表面显微结构、化学组成和生物活性。在室温用恒压阳极氧化法制备TC4表面阳极氧化TiO_2膜, 以TC4为阳极, 不锈钢为阴极, 电解液组成为: 20 g/L 的$Na_2C_2O_4$、10 g/L 的$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$、9.25 g/L 的NaH_2PO_4和 2 g/L 的NaOH, 阳极氧化电压为10–120 V, 氧化时间50 min, 电源频率200 Hz。用XRD、AFM、SEM及XPS等手段分别测量了膜层的物相、三维形貌、氧化膜层表面的显微结构及化学组成。结果表明: 氧化电压对TiO_2膜层的物相组成基本没有影响, 氧化膜层呈非晶态TiO_2。当氧化电压为30 V时, TiO_2膜层表面由孔径1.3 μm左右的孔和凸起颗粒组成的粗糙结构, 随着氧化电压增加表面凸起颗粒逐渐减少, 粗糙度降低, 当氧化电压为100 V时场致溶解的作用使TiO_2膜层表面凸起颗粒不明显, TiO_2膜层表面的粗糙度低于TC4基体, 表面孔径为240 nm。TC4阳极氧化TiO_2膜层表面的微纳米结构和大量的羟基—OH, 有利于提高TiO_2膜层的生物活性和骨生长特性。

关键词 无机非金属材料, TC4钛合金, 阳极氧化, 表面处理, TiO_2膜层

分类号 TQ174 文章编号 1005-3093(2015)12-0895-09

Effect of Applied Voltage on Performance of Anodic Oxidation Films of TiO_2 on TC4 Alloy

YAN Jikang[1,2] YANG Gang[1**] TANG Wanxia[1,2] WU Yunfeng[1] FANG Shuming[1] SHI Zhe[3]

1. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China

2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

3. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

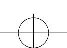
*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51362017 and the Major Science and Technology Projects in Yunnan Province No. 2012ZE008.

Manuscript received December 5, 2014; in revised form May 22, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0871) 67441530, E-mail: 782245313@qq.com

ABSTRACT Anodic oxidation films of TiO_2 were prepared on titanium alloys Ti-6Al-4V(TC4) in an electrolyte system of oxalate, silicate and phosphate hybrid by means of anodic oxidation with TC4 as anode and stainless steel as cathode. Then the crystallographic structure, three-dimensional topography, microstructure and bioactivity of the prepared TiO_2 films were characterized by means of X-ray diffractometer, X-ray photoelectron spectroscopy, AFM and scanning electron microscope etc. The results show that the applied voltage has almost no effect on the crystal structure of TiO_2 films which are amorphous. There exist certain amount of pores and convex particles with *ca.*1.3 μm in diameter on the surface of rough TiO_2 film prepared by an applied voltage of 30 V. With the increasing applied voltage, the convex particles on TiO_2 films are slowly dismissed due to the field assisted dissolution. There are many nanopores of *ca.* 240 nm in diameter on the films without convex particles when the applied voltage is 100 V. There are many

* 国家自然科学基金51362017和云南省重大科技专项2012ZE008资助项目。
2014年12月5日收到初稿; 2015年5月22日收到修改稿。
本文联系人: 杨 钢, 教授



hydroxyls and micro/nano structures on the surface of anodic oxidation films on TC4 titanium alloy, which is useful for the enhancement of bioactivities and bone growth characteristics of the formed TiO_2 oxide films.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, TC4 titanium alloy, anodic oxidation, surface treatment, TiO_2 oxide film

钛合金Ti-6Al-4V(TC4)的生物相容性好、比强度高、耐腐蚀性优良，是一种硬组织修复材料[1]。TC4植入体材料表面不具有生物活性，植入后无积极修复作用或修复时间过长，因此需要对其表面进行生物活化以便提升骨组织的修复速度和能力，并缩短愈合时间。对TC4植入体材料表面活化的方法有两种：在TC4表面制备羟基磷灰石涂层和在钛及钛合金表面制备活性二氧化钛层。TC4钛合金表面形貌与化学组成，对生物活性有重要的决定性作用。

研究表明：合理的结构和尺寸的微纳多级孔结构对骨整合有更好的促进作用[2-4]。近年来发现，TiO_2是一种性能稳定适合骨生长的生物陶瓷材料[5]。但是TC4材料表面的TiO_2氧化膜保持钝化状态很难诱导钙磷盐形成，即不具有生物活性。因此需要进行适当的活化处理以改变氧化膜的结构、形貌和成分，使其能诱导羟基磷灰石等活性物质在钛合金表面沉积并生长。用双氧水和加热处理能在TC4钛合金表面形成大量的末端钛羟基(Ti—OH)，在诱导羟基磷灰石等活性物质形成过程以及骨生长中有重要作用[6-10]。钛及钛合金表面的Ti—OH基团，能大幅提高TC4表面的生物活性。

阳极氧化，是适合制备用于骨再生的钛合金植入材料表面多孔涂层的主要工艺之一[11, 12]。调整阳极氧化工艺，可在钛合金表面制备具有不同表面结构和化学组成的TiO_2膜层以促进骨的生长[13]。李维平等控制阳极氧化电压、氧化时间和电解液HF溶液浓度等工艺参数，使TiO_2钝化膜的局部溶解速率高于形成速率，制备出孔径为1.5-2.2 μm的微米级多孔TiO_2薄膜[14]。Yang等[15]采用阳极氧化在H_2SO_4溶液中制备了钛合金生物陶瓷多孔涂层。结果表明：氧化电压可调节氧化钛膜层的表面结构，随氧化电压的提高，膜层的孔径变大，孔隙率增加。Kuromoto等[16]的研究结果表明：随着氧化电压的提高，膜层的孔径变大，孔隙率增加，氧化钛膜层厚度也增加。因此，可通过调节电解液组成和电源参数特别是氧化电压，制备表面结构的钛合金表面氧化膜层。

目前一致认为，氧化电压是影响钛合金阳极氧化膜层表面结构的主要因素之一。为了得到TC4表面生物活化的效果，需要特定表面结构和化学组成的氧化物膜层，因此研究在给定电解液条件下不同电压的阳极氧化钛合金氧化物膜层的表面结构十分重要。本文在NaOH电解液体系中采用阳极氧化工艺对TC4表面进行羟基生物活化，研究在含有NaOH电解液中非对称双极性脉冲氧化电压对TC4表面阳极氧化膜层表面结构与化学组成的影响规律。

1 实验方法

1.1 膜层样品的制备

以直径为20 mm厚度为5 mm的钛合金TC4小圆柱为阳极，以尺寸为100 mm×100 mm×2 mm的方形不锈钢为阴极，使用3.5 L的玻璃缸电解槽。电解液组成：20 g/L的草酸钠($Na_2C_2O_4$)、10 g/L的九水硅酸钠($Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$)、9.25 g/L的磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)和2 g/L的氢氧化钠(NaOH)。

先对TC4基体表面进行前处理：化学除油和水洗，分别用120#、400#、600#、800#、1000#和1200#的砂纸依次打磨，接着进行酸洗与活化，水洗。采用恒压方式对钛合金进行阳极氧化表面处理。WHD-30型微弧氧化电源设备提供非对称双极性脉冲电源，正向电压为10-120 V、反向电压为0，脉冲数为1，频率为200 Hz，正负占空比均为50%，氧化时间为50 min，电解液温度为室温。在100℃煮沸的去离子水中，对阳极氧化膜进行30 min的封孔后处理。最后将后处理过的TC4阳极氧化膜层试样清洗和干燥。

用Bruker D8-Advance型X射线衍射仪(XRD)测量膜层的物相组成，用Philip ESEM X30和附带的EDAX公司的EDS能谱仪测量膜层的表面与断面的显微结构与化学组成。用PHI1600型X射线光电子能谱仪测量膜层的化学态及其含量，以C-C键的结合能(284.80 eV)为校正标准。

将直径为3 mm长度为5 mm的TC4钛合金在不同电压进行阳极氧化并进行高温无菌处理，然后植入日本大耳兔的股骨，24周进行X光观察，处死后取出TC4钛合金植入体进行形貌和化学组成测试。

2 结果和讨论

2.1 物相分析

图1给出了钛合金TC4表面膜层的XRD谱。膜层在配制好的电解液中制备，采用20-80 V恒压在室温阳极氧化50 min，用去离子水清洗并烘干。

从图1可以看出: 经阳极氧化处理的钛合金TC4样品的主晶相是钛合金基体的α型结构(PDF44-1294)和β型结构(PDF44-1288), 以α型结构为主。TC4表面氧化膜层的XRD很不明显, 并没有检测出锐钛矿和金红石TiO_2, 只在2θ接近40°时呈现非晶态的峰, 这可能是通过阳极氧化在TC4表面形成的氧化钛膜层成非晶态。氧化电压对TC4表面膜层的物相基本没有影响。TC4的阳极氧化在室温进行, 在电解液和电场的作用下TC4表面的钛能发生氧化反应生成一系列的非晶态氧化钛TiO_x(x=1-2)。钛合金的阳极氧化, 先生成非晶态的氧化钛钝化层, 然后钝化层在电解液和氧化电压的作用下逐渐转变为锐钛矿或金红石结构的TiO_2。研究表明, 较高的直流电压或脉冲电压、浓度较高的酸性电解液和较长的氧化时间均有利于各种中间态氧化物向稳定性好的TiO_2转变, 并形成以锐钛矿结构或金红石结构为主晶相的钛合金表面氧化膜层[17-21]。其原因是, 如果电解液浓度较低, 和电压较低只能得到非晶态TiO_2。

图2给出了氧化电压为80 V的TC4阳极氧化膜层的XPS全谱图。由图2可知, TC4膜层的主要化学成分有C、O、Ti和极少含量的Al、Si、Na、V和P。为了深入分析氧化膜层表面组成的化学态, 对C、O、和Ti元素进行了高分辨率的XPS分析。高分辨率的C1s用于结合能的修正, O1s和Ti2p的高分辨率XPS图谱如图3所示。晶型TiO_2中的氧为单一的Ti-O八面体晶格氧, 其Ols的XPS峰应呈正态分布; 但是膜层的组成和结构较为复杂, 使TiO_2本体氧元素周围的化学环境发生变化, 导致电子结合能发生变化。图3a O1s的拟合峰包括3个亚峰: O_{H2O}-533.70 eV、O_{OH}-531.53 eV和O_L-529.57 eV。O_{H2O}-533.70 eV谱线对应于吸附水的特征峰, O_{OH}-531.53 eV为膜层的羟基氧-OH, 而O_L-529.57 eV则为TiO_2晶格氧的O1s特征峰[22]。由图3a和表1可知: TC4氧化膜层中含有大

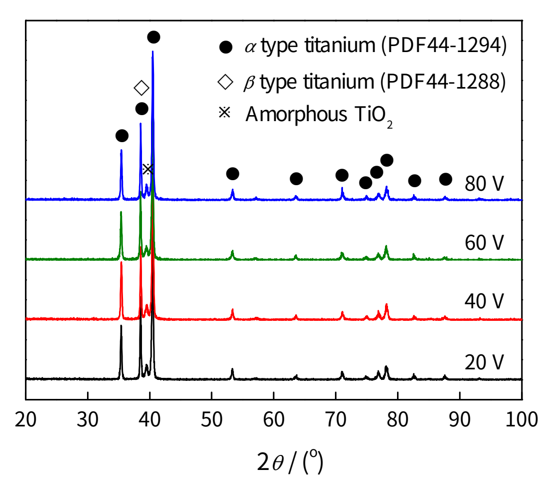


图1 不同氧化电压阳极氧化钛合金TC4样品的XRD谱
Fig.1 XRD spectra of films on TC4 by anode oxidation at different oxidation voltage

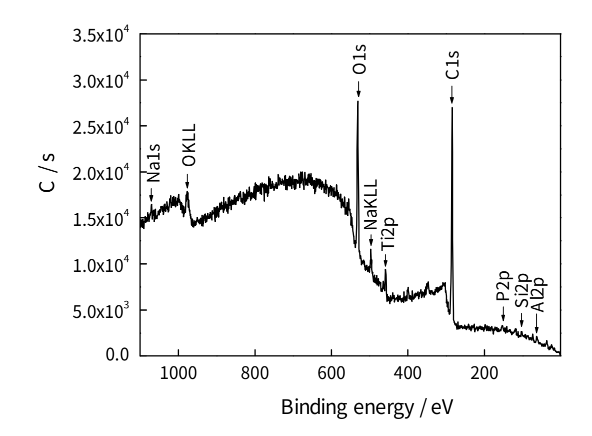
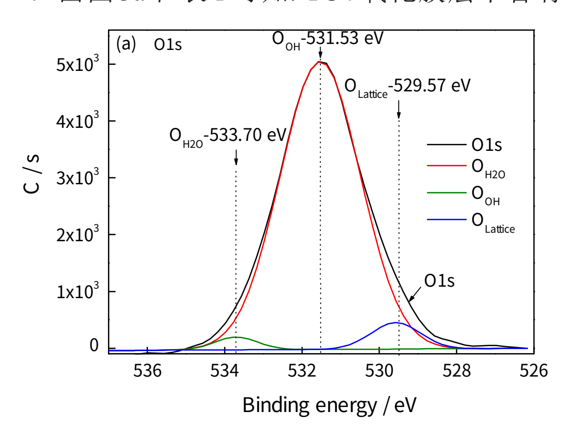


图2 氧化电压为80 V的TC4膜层表面成分XPS全谱
Fig.2 XPS spectra of anode oxidation films on TC4 at 80 V



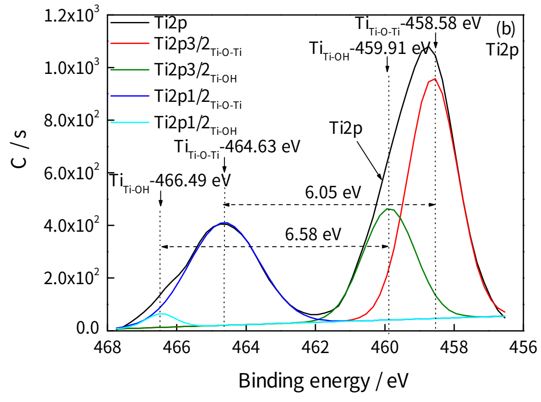
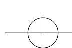


图3 TC4阳极氧化膜层的高分辨率XPS谱
Fig.3 High-resolution XPS spectra of films on TC4

表1 氧化电压为80 V的TC4阳极氧化表面膜层O1s的化学态和原子分数
Table 1 Chemical state and atomic percent of O1s in anode oxidation films on TC4 at 80 V

Chemical state	H_2O	—OH	Ti—O
Area	311	13166	739
Position/eV	533.7	531.53	529.57
FWHM/eV	1.37	2.42	1.66
Atomic percent /%	2.19	92.61	5.20



量Ti—OH功能性羟基氧基团。Ti—OH羟基氧的形成可能是由于TiO_2表面可吸附水，而表面吸附水可与TiO_2发生水解作用形成—OH: Ti—O—Ti+H_2O→2Ti—OH[23]。TC4表面的阳极氧化膜层是多孔的，具有较大的表面积，表面原子所占比例较大，比表面积也越大则表面的—OH数目相应增加，使TiO_2膜层表面的亲水性能和润湿性提高[24]。同时，氧化膜层内部处于缺氧状态，会形成氧空位等缺陷而成为吸附水分子反应的活性中心，在表面生成大量强氧化性的活性羟基，导致水接触角变小，形成具有超亲水性能的表面[25]。超亲水性能促进人体组织细胞在多孔膜层孔中的传输与生长，有利于诱发羟基磷灰石的形核与生长，可大大提高膜层的生物活性，促进骨键合生长[26-28]。

Ti2p能级由于电子自旋-轨道偶合分裂成Ti2p3/2和Ti2p1/2两个谱峰，图3b中Ti2p3/2和Ti2p1/2峰均拟合为两个亚峰。结合能为458.58 eV的Ti2p3/$2_{Ti-O-Ti}$亚峰和结合能为464.63 eV的Ti2p1/$2_{Ti-O-Ti}$亚峰对应Perkin-Elmer公司的《X-射线光电子谱手册》，两个峰位的电子结合能都与TiO_2的结合能一致，说明膜层组分为TiO_2。两峰的能级差约为6.05 eV，高于手册两峰的差值5.7 eV。结合能为459.91 eV的Ti2p3/2_{Ti-OH}亚峰和结合能为466.49 eV的Ti2p1/2_{Ti-OH}亚峰，两峰的能级差约为6.58 eV。Ti2p3/2和Ti2p1/2峰均由两个亚峰组成说明钛的化学环境不只是单一Ti—O键还存在Ti与羟基的结合，即Ti—OH键合。由图3b可知：大部分Ti与O形成Ti—O键合，即形成化合物TiO_2构成膜层的主要结构，少部分与羟基形成键合。Ti2p3/2谱峰的半高宽约为1.8 eV，远高于标准单晶TiO_2的Ti2p3/2谱峰的半高宽1.1 eV，表明膜层主要为非晶态的TiO_2[29]，钛元素在膜层中以Ti^{4+}存在。由XPS分析可知：XRD谱没有呈现TiO_2的结晶峰主要是因为膜层中TiO_2以非晶态为主。

2.2 氧化膜层的表面结构和化学组成

图4给出了不同氧化电压的阳极氧化TC4钛合金表面氧化膜的表面形貌的二次电子像。由图4可知，当氧化电压为30 V时，氧化膜表面存在许多凸凹不平的微结构，阳极氧化形成的微孔和凸起颗粒；氧化电压增加到70 V，氧化膜的微孔和凸起颗粒的尺寸和含量分布均减小；氧化电压提高到100 V，氧化膜的微孔和凸起颗粒已经很不明显。图4表明：氧化电压对氧化膜的表面显微结构影响很大，在氧化电压较低时主要发生电化学腐蚀氧化，钛溶解并形成氧化钛膜层；随着氧化电压的提高，电解液对于氧化钛膜的溶解能力增加，导致TC4表面的氧化钛膜不断溶解，使表面呈现较为光滑平整的表面形貌。

图5给出了不同氧化电压时阳极氧化TC4表面氧化膜的孔结构二次电子像。由图5可知：在氧化电压为30 V时，氧化膜上的微孔孔径为1.3 μm左右，氧化膜上凸起氧化物颗粒粒径1.8 μm左右；在氧化电压为70 V时，氧化膜上的微孔孔径为1.3 μm左右，氧化膜上凸起氧化物颗粒粒径1.5 μm左右；在氧化电压为100 V时氧化膜上的微孔孔径为240 nm左右，氧化膜上凸起氧化物颗粒不明显，形成了微米/纳米结构。

图6给出了不同氧化电压下TC4表面膜层表面三维形貌的AFM图。由图6可知：在当氧化电压为30 V时，氧化膜层的粗糙度最大值R_a为0.622 μm；当氧化电压为70 V时，粗糙度最大值R_a为0.283 μm；当氧化电压为100 V时，粗糙度最大值R_a为0.247 μm。随氧化电压的提高，氧化膜层表面凸起物颗粒减少直至消失。这与阳极氧化电压的大小及震荡波形有关密切相关[30]。随着阳极氧化电压的提高，氧化膜层表面粗糙度越来越低。其原因有：第一，较高的电压导致电解液中的更多阴离子或阴离子基团到达阳极与电解液中的阳离子反应形成化合物，这些化合物沉积在氧化膜层表面，使膜层粗糙度降低；第二，

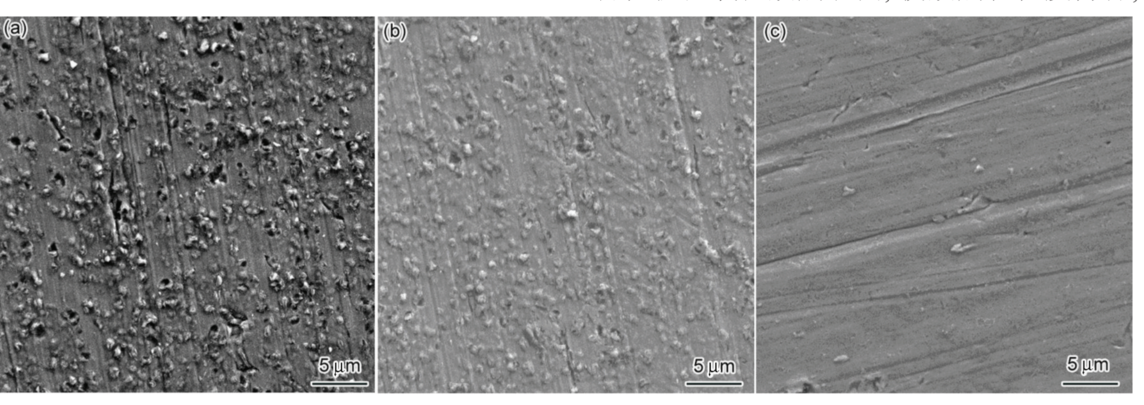


图4 不同氧化电压TC4阳极氧化膜表面的SEM像

Fig.4 SEM images of surface of films on TC4 for different oxygen voltage, (a) 30 V, (b) 70 V, (c) 100 V

较高电压引起的场致溶解效应, 溶解了膜层在较低电压生成的化合物, 特别是凸起部分的化合物。

TC4是由α相和β相构成的双相钛合金, 由于TC4的α相和β相的耐腐蚀能力不同, α相和β相耐腐蚀能的差异导致了TC4表面氧化膜呈现凹凸不平的表面结构形貌。氧化钛膜层的生长过程, 是一个膜的生成与溶解的动态平衡过程。在氧化膜生长初期, 氧化膜的生成速度大于溶解速度, 膜的厚度不断增加。表面氧化钛膜层的溶解, 是电场支持下的一种化学溶解过程(即场致溶解过程)。当电压较高时场致溶解能力增强, 对膜层表面的孔径和凸起颗粒的溶解有明显的影响。但是, 随着氧化电压的提高, 场致溶解能力增强, 阳极氧化体系对钛合金的腐蚀能力增强, 难以被电化学腐蚀的β相被腐蚀氧化。因此电压为100 V时, TC4表面形貌相对平整, 无明显凸起颗粒[31]。

为进一步分析较低氧化电压下的TC4氧化膜层的凸起颗粒的化学组成, 检测了阳极氧化电压为30 V时的二次电子像、背散射电子像和氧化钛膜层及凸起颗粒的能谱, 如图7所示。由图7a可知: TC4表面氧化膜是有灰度衬度的氧化膜层, 较低衬度的微孔和较高衬度的凸起颗粒构成的表面粗糙结构。由图7b可知: TC4表面氧化膜是由较高衬度的氧化膜层、较低衬度的微孔和灰度衬度的凸起颗粒构成的表面粗糙结构。由图7c可知: TC4表面氧化膜位置1的主要化学组成为Ti、Al、V和O, 含有较高的Al为α相区域。由图7d可知: TC4表面氧化膜凸起相颗粒位置2的主要化学组成为Ti、Al、V、O、Si和Na, 含有较高的V为β相区域。综合分析图7a-d: TC4表面的阳极氧化膜层主要由原子序数较高的非晶态氧化钛组成, 凸起颗粒主要是在β相上生成的包含Si和Na的非晶态氧化物。TC4表面膜层的非晶态氧化物的XRD峰, 对应图1中2θ接近40°时的非晶态峰。

表2给出了不同氧化电压下的化学组成。氧化电压为30 V时, 氧化钛膜层的化学组成与凸起颗粒的化学组成有较大区别。氧化钛膜层的O含量为29.88%(原子分数, 下同), 凸起颗粒的O含量上升为47.68%; 氧化钛膜层的Ti含量为60.66%, 凸起颗粒的Ti含量下降为41.8%; 氧化钛膜层的Al与V含量的比为4.3, 凸起颗粒的Al与V含量的比为2.2, 凸起颗粒中V含量高于氧化钛膜层中的V含量。凸起颗粒的Si和Na含量分别为1.94%和1.23%, 这表明在阳极氧化过程中, 电解液中的Na^+和SiO_3^{2-}满足热力学条件, 形成了包含硅和钠的氧化物凸起颗粒。表2表明: 不同氧化电压的TC4阳极氧化膜层的平均化学组成基本相同。在氧化电压较低的情况下, Si和Na等元素作为凸起颗粒存在。在氧化电压较高

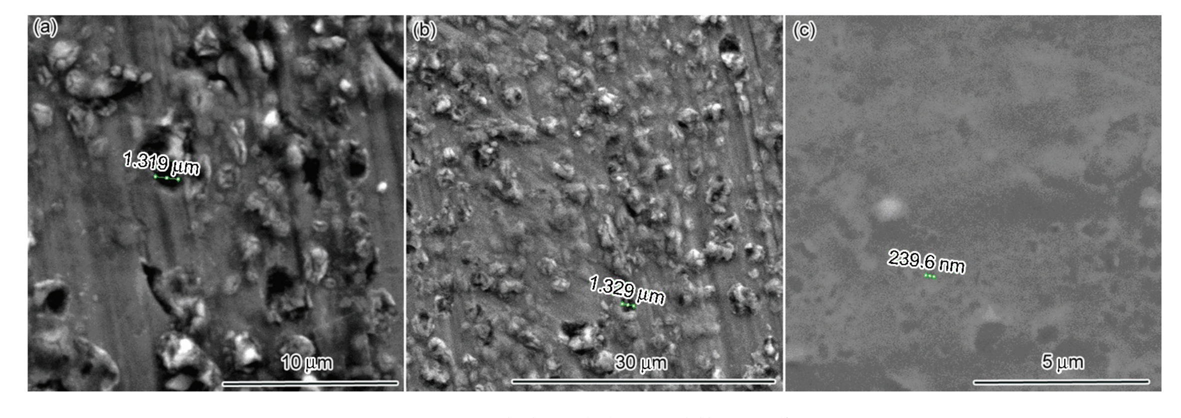


图5 TC4阳极氧化膜表面孔结构SEM像

Fig.5 SEM images of pore structure of films on TC4, (a) 30 V, (b) 70 V, (c) 100 V

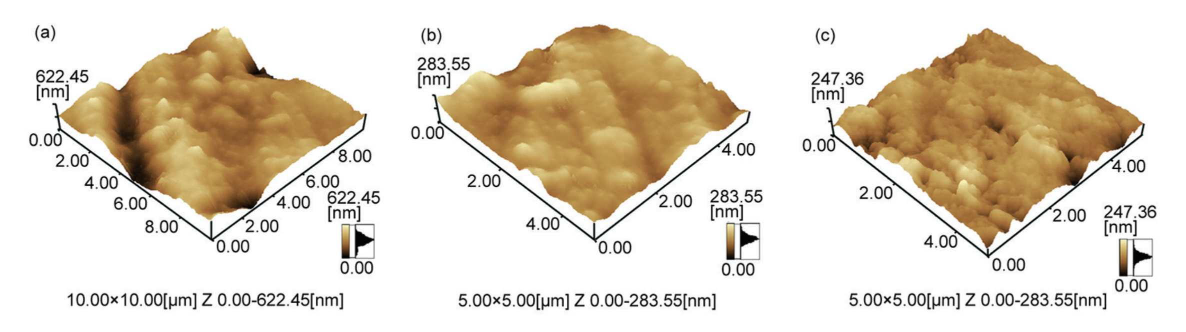
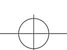


图6 不同氧化电压TC4阳极氧化膜层三维形貌的AFM像

Fig.6 AFM images for 3D surface morphology of oxide films on TC4, (a) 30 V, (b)70 V, (c)100 V



的情况下, 表面膜层没有明显的凸起颗粒, Si和Na等元素进入氧化钛膜层中形成均匀的氧化物膜层。随着氧化电压的提高, 场致溶解能力增强, 不同氧化电压的TC4表面氧化物膜层显微结构、孔结构和化学组成有所不同。

2.3 生物活性

图8给出了不同氧化电压的阳极氧化TC4钛合金植入日本大耳兔股骨24周后X光照片。由图8可

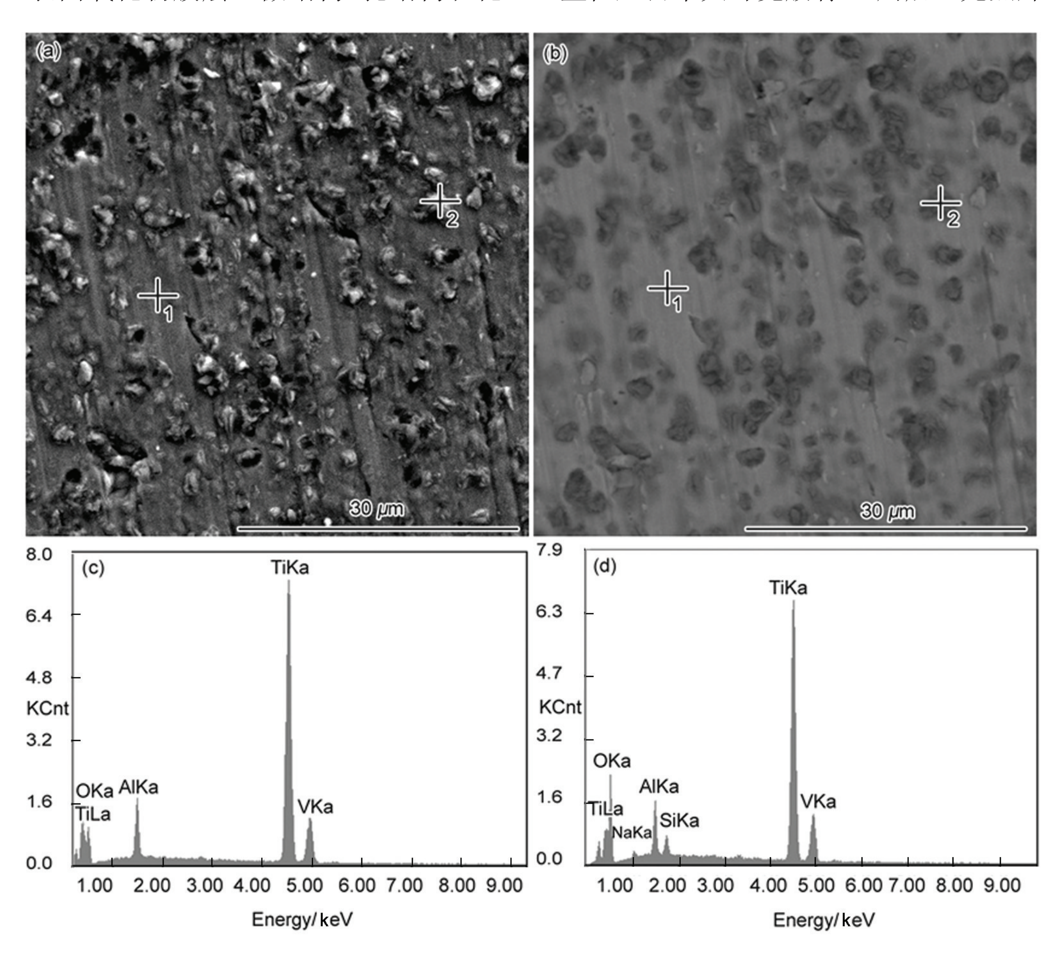


图7 氧化电压为30 V时TC4阳极氧化表面氧化膜层的二次电子像和点分析位置、背散射电子像和点分析位置、氧化钛膜层的能谱以及氧化钛膜层上凸起颗粒的能谱

Fig.7 Microstructure and chemical composition of oxide ceramic films on titanium alloy TC4 by anode oxidation at oxidation voltage 30 V, (a) second electron image and point analysis positions of EDS, (b) backscattered electron image and point analysis positions of EDS, (c) EDS of oxide titanium film, (d) EDS of precipitated phase on oxide titanium film

表2 TC4阳极氧化表面膜层的化学组成

Table 2 Chemical composition of films on TC4 by anode oxidation (%, atomic fraction)

Element	Chemical composition at 30 V		Average chemical composition of film at different voltage		
	film	bulged particles	30 V	70 V	100 V
OK	29.88	47.68	41.62	42.41	41.8
AlK	7.68	5.05	6.22	6.22	6.42
TiK	60.66	41.8	49.76	48.86	49.5
VK	1.79	2.31	1.38	1.48	1.38
SiK		1.94	1.03	1.03	0.45
NaK		1.23			
PK					0.38

知: TC4种植体周围均无透光区, 种植体-股骨界面及其附近均未见线状阴影和骨质密度减低现象, 不同氧化电压的阳极氧化氧化钛合金植入体-股骨界面清晰结合紧密, 都没有发生感染和骨吸收现象, 说明钛合金表面具有良好的生物相容性。随着氧化电压的提高, 钛合金与股骨间有明显的骨组织生长, 当电压为100 V时, 股骨已经与钛合金植入体界面间已经有高密度的骨桥形成。

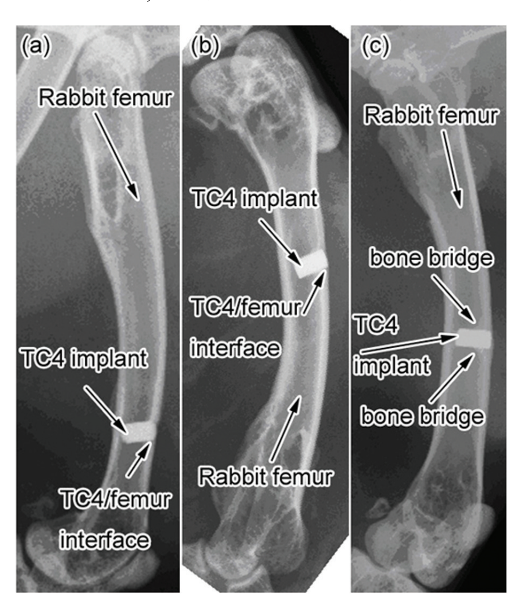


图8 不同氧化电压阳极氧化TC4植入兔股骨24周后的X光照片

Fig.8 X-ray of anode oxidation TC4 implant-containing rabbit femora at 24 weeks after embedded in rabbit femora, (a) 30 V, (b)70 V, (c) 100 V

本文制备的TC4阳极氧化多孔膜层表面为微米/纳米双重结构多孔膜层, 其产生的毛细管力作用使样品表面接触角变小, 表面能高于纯Ti, 更有利于早期蛋白质的粘附及细胞附着[32]。图8 X光照片表明: 较高氧化电压的阳极氧化表面具有微米/纳米双重微观结构和较高浓度的活性羟基Ti—OH, 能有效促进羟基磷灰石在钛合金表面的沉积和生长, 因而促进骨生长。

图9给出了不同氧化电压的阳极氧化TC4钛合金植入日本大耳兔股骨24周后的扫描电镜照片和点分析的化学组成。由图9可以看出: 氧化电压为30 V的钛合金植入体表面有细小沉积颗粒, Ca和P含量较低; 氧化电压为70 V的钛合金植入体表面有较大沉积颗粒, Ca和P含量增加存在大量软骨细胞和纤维细胞; 氧化电压为100 V的钛合金植入体表面有沉积颗粒, Ca和P含量较高并且有骨组织和纤维组织生长。随着氧化电压的提高, 接触角逐渐减小, 材料表面亲水性越好, 越能吸附水及各类离子, 从而可更好地诱导HA形成, 促进细胞黏附增殖, 表现出良好的生物活性, 有利于磷酸盐颗粒沉积和生长形成骨组织[10, 33]。图9还表明: 较高电压阳极氧化的钛合金表面具有较好的磷酸盐沉积和骨生长特性, 即具有较好的生物活性和骨组织生长特性。

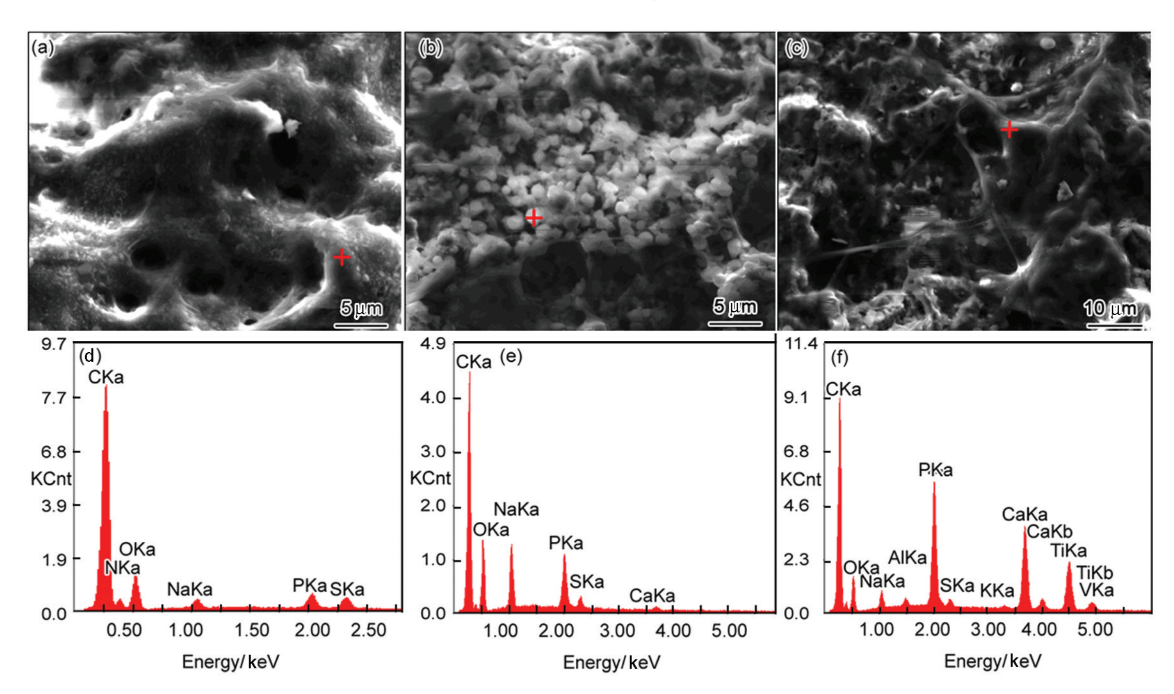
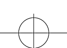


图9 不同氧化电压TC4植入体24周后表面结构和化学组成

Fig.9 Surface structure and chemical composition of anode oxidation TC4 implant at 24 weeks after embedded in rabbit femora, (a) 30 V-SEM, (b) 70 V-SEM, (c) 100 V-SEM, (d) 30 V-EDS, (e) 70 V-EDS, (f) 100 V-EDS



3 结 论

1. 经阳极氧化处理的钛合金TC4样品的主晶相是钛合金基体的α相和β相, 以α相为主。TC4表面氧化膜层的XRD很不明显, 并没有检测出锐钛矿和金红石TiO_2, 只在2θ接近40°时呈现非晶态的峰。其原因可能是电解液浓度较低和电压较低, 只能得到非晶态TiO_2。

2. 膜层中含有大量活性羟基Ti—OH, 钛以Ti^{+4}的形态存在。表面吸附水与TiO_2发生水解作用形成—OH和氧空位等缺陷而成为吸附水分子反应的活性中心, 在表面生成大量强氧化性的活性羟基是活性羟基形成的两个主要原因, 活性羟基氧具有良好的亲水性能; 而表面积较大和孔隙率较高的多孔表面进一步促进了增强了TC4阳极氧化膜层的超亲水性。

3. 阳极氧化电压影响TiO_2膜层的表面结构。随着氧化电压的提高, TiO_2膜层上的凸起颗粒由于场致溶解作用而慢慢溶解, 较高的氧化电压具有降低钛合金氧化膜层表面粗糙度, 增加平整度的作用。

4. 在较高阳极氧化电压下形成的钛合金微米/纳米表面结构和高浓度的—OH基团有良好的生物活性和骨组织生长。随着氧化电压的提高, 材料表面亲水性增强, 更能吸附水及各类离子, 诱导HA形成, 促进细胞黏附增殖, 表现出良好的生物活性, 有利于磷酸盐颗粒沉积和生长并形成骨组织。在较高电压下阳极氧化的钛合金表面具有较好的磷酸盐沉积和骨生长特性, 即具有较好的生物活性和骨组织生长特性。

参 考 文 献

1 R. Van Noort, Titanium: the implant material of today, Journal of Materials Science, **22**(11), 3801(1987)

2 LU Xiong, FENG Bo, WENG Jie, LENG Yang, The effects of micro-and nano-structured biomaterial surfaces on osteogenetic-related cells, Materials China, **32**(10), 611(2013)
(鲁 雄, 冯 波, 翁 杰, 冷 扬, 生物材料表面微纳结构对成骨相关细胞的影响, 中国材料进展, **32**(10), 611(2013))

3 Xingping Fan, Bo Feng, Zhiyuan Liu, Jing Tan, Wei Zhi, Xiong Lu, Jianxin Wang, Jie Weng, Fabrication of TiO_2 nanotubes on porous titanium scaffold and biocompatibility evaluation in vitro and in vivo, Journal of Biomedical Materials Research Part A, **100A**(12), 3422(2012)

4 Ling Gao, Bo Feng, Jianxin Wang, Xiong Lu, Dali Liu, Shuxin Qu, Jie Weng, Micro/nanostructural porous surface on tanium and bioactivity, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, **89**(2), 335(2009)

5 Hsien-Te Chen, Chi-Jen Chung, Tsai-Ching Yang, I-Ping Chiang, Chin-Hsin Tang, Keh-Chang Chen, Ju-Liang He, Osteoblast growth behavior on micro-arc oxidized β-titanium alloy, Surface and Coatings Technology, **205**(5), 1624(2010)

6 L. L. Hench, Biomaterial: a forecast for the future, Biomaterials, **19**(4), 1419(1998)

7 Chikara Ohtsuki, Hirohisa Iida, Satoshi Hayakawa, Akiyoshi Osaka, Bioactivity of titanium treated with hydrogen peroxide solutions containing metal chlorides, Journal of Biomedical Materials Research, **35**(1), 39(1997)

8 Xiao-Xiang Wang, Satoshi Hayakawa, Kanji Tsuru, Akiyoshi Osaka, Bioactive titania-gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H_2O_2/HCl solution, Biomaterials, **23**(5), 1353(2002)

9 X. X. Wang, S. Hayakawa, K. Tsuru, A Osaka, A comparative study of in vitro apatite deposition on heat-, H_2O_2-, and NaOH-treated titanium surfaces, Journal of Biomedical Materials Research, **54**(2), 172 (2001)

10 WANG Xiaohong, CAO Yang, ZHANG Li, CAO Xianying, JIN Chunyang, CAO Feng, Alkali and thermal treatment of titanium and its effect on the bioactivity, Journal of Functional Materials, **44**(2), 275 (2013)
(王小红, 曹 阳, 张 利, 曹献英, 金春阳, 操 风, 碱热处理对钛表面生物活性的影响, 功能材料, **44**(2), 275(2013))

11 Karla S. Brammer, Christine J. Frandsen, Sungho Jin, TiO_2 nanotubes for bone regeneration, Trends in Biotechnology, **30**(6), 315 (2012)

12 Sepideh Minagar, Christopher C. Berndt, James Wang, Elena Ivanova, Cuie Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, Acta Biomaterialia, **8**(8), 2875(2012)

13 K. S. Brammer, S. Oh, C. J. Cobb, L. M. Bjursten, H. van der Heyde, Jin S, Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO_2 nanotube surface, Acta Biomaterialia, **5**(8), 3215 (2009)

14 LI Weiping, SHI Ping, Preparation and its forming mechanism of micron-dimensional porous TiO_2 films on the surface of pure titanium, Rare Metal Materials and Engineering, **37**(12), 2253(2008)
(李维平, 石 萍, 纯钛表面微米级多孔TiO2薄膜的制备及形成机制, 稀有金属材料与工程, **37**(12), 2253(2008))

15 Bangcheng Yang, Masaiki Uchida, Hyun-Min Kim, Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, Biomaterials, **25**(6), 1003(2004)

16 Neide K. Kuromoto, Renata A. Simão, Gloria A. Soares, Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, Materials Characterization, **58**(2), 114(2007)

17 LIU Minghui, WENG Dun, CAI Jianping, ZHANG Xiaoyun, Study of structure and performance of anti-wear anodizing coating of titanium alloys, Journal of Materials Engineering, (12), 72(2009)
(刘明辉, 翁 端, 蔡健平, 张晓云, 钛合金耐磨阳极氧化膜层结构和性能研究, 材料工程, (12), 72(2009))

18 MA Yaqin, YANG Chuang, Study of anodic oxide thick film on Ti6A14V alloy, Manufacturing Automation, **34**(18), 29(2012)
(马亚芹, 杨 闯, Ti6A14V合金厚膜阳极氧化工艺研究, 制造业自动化, **34**(18), 29(2012))

19 DENG Shuhao, YI Danqing, LIN Shuangping, ZHOU Lingling, Study on direct current anodizing technology for titanum, Plating & Finishing, **28**(5), 15(2006)
(邓姝皓, 易丹青, 林双平, 周玲伶, 钛的直流阳极氧化工艺研究,



电镀与精饰, **28**(5), 15(2006))

20 YI Xiaohong, FAN Zhanguo, ZHANG Jinglei, LI Fenghua, TIAN Ang, Experimental study of preparation of TiO_2 porous films on the surface of TC4 titanium alloy by anodic oxidation, Journal of Materials Engineering, **3**, 38(2010)
(衣晓红, 樊占国, 张景垒, 李凤华, 田 昂, TC4钛合金表面阳极氧化制备TiO_2多孔膜的实验研究, 材料工程, **3**, 38(2010))

21 WEI Dan, XIA ZHengbin, XING Junheng, WANG Yingying, ZHONG Li, Formation and crystallization characteristics of anodic oxide film on pure titanium in potentiostatic mode, Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), **40**(3), 30 (2012)
(魏 丹, 夏正斌, 邢俊恒, 王莹莹, 钟 理, 恒电位模式下纯钛阳极氧化膜的形成及结晶特性, 华南理工大学学报: 自然科学版, **40**(3), 30(2012))

22 H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drotb, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, H. Catalette, Combined investigation of water sorption on TiO_2 rutile (110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT, Surface Science, **601**(2), 518(2007)

23 YU Jiaguo, ZHAO Xiujian, Hydrophilicity and photocatalytic activity of self-cleaning porous TiO_2 thin films on glass, Chemical Journal of Chinese Universities, **21**(9), 1437(2000)
(余家国, 赵修建, 多孔TiO_2薄膜自洁净玻璃的亲水性和光催化活性, 高等学校化学学报, **21**(9), 1437(2000))

24 J. Takebe, S. Itoh, J. Okada, K. Ishibashi, Anodic oxidation and hydrothermal treatment of titanium results in a surface that causes increased attachment and altered cytoskeletal morphology of rat bone marrow stromal cells in vitro, Journal of Biomedical Materials Research, Part A, **51**(3), 398(2000)

25 ZHANG Xiangchao, YANG Huaming, Effect of doping Ni^{2+} on microstructure and hydrophilic properties of TiO_2 nanocomposite film, Journal of Central South University (Science and Technology), **43**(7), 2554(2012)
(张向超, 杨华明, Ni^{2+}掺杂TiO_2薄膜微观结构及亲水性能, 中南大学学报(自然科学版), **43**(7), 2554(2012))

26 Tang Wanxia, Yan Jikang, Yang Gang, Gan Guoyou, Du Jinghong, Zhang Jiamin, Liu Yichun, Shi Zhe, Yi Jianhong, Effect of electrolytic solution concentrations on surface hydrophilicity of micro-arc oxidation ceramic film based on Ti6Al4V titanium alloy, Rare Metal Materials and Engineering, **43**(12), 2883(2014)

27 WU Jinming, Hayakawa Satoshi, Tsuru Kanji, Osaka Akiyoshi, Bioceramic coatings on titanium surfaces, Journal of The Chinese Ceramic Society, **31**(7), 692(2003)
(吴进明, 早川聡, 都留寛治, 尾坂明義, 钛金属表面生物陶瓷涂层研究的现状, 硅酸盐学报, **31**(7), 692(2003))

28 Johan Forsgren, Fredrik Svahn, Tobias Jarmar, Håkan Engqvist, Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates, Acta Biomaterialia, **3**(6), 980(2007)

29 LIU Jingxiao, YANG Dazhi, XU Jiujun, CHEN Jihua, CAI Yingji, Surface modification of biomedical NiTi alloy by ion beam synthesizing TiO_2 film, Chinese Journal of Materials Research, **15**(4), 444 (2001)
(刘敬肖, 杨大智, 徐久军, 陈吉华, 蔡英骥, 离子束合成TiO_2薄膜对医用NiTi合金表面的改性, 材料研究学报, **15**(4), 444(2001))

30 CAO Alin, ZHANG Shengtao, ZHU Qingjun, HOU Baorong, The electrochemical oscillation behavior of aluminium anodizing at constant current, Journal of Functional Materials, **40**(S), 460(2009)
(曹阿林, 张胜涛, 朱庆军, 侯保荣, 铝恒流阳极氧化过程中的电化学振荡研究, 功能材料, **40**(S), 460(2009))

31 TAO Haijun, TAO Jie, WANG Ling, WANG Wei, Fabrication of nano-porous TiO_2 films on pure titanium and its alloy, Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, **37**(5), 597(2005)
(陶海军, 陶 杰, 王 玲, 王 炜, 纯钛及其合金表面纳米多孔TiO_2膜的制备研究, 南京航空航天大学学报, **37**(5), 597(2005))

32 GUO Zhijun, ZHOU Bin, GAO Qin, WANG Lijun, HU Pan, LI Yubao, ZHANG Li, Influences of anodization processing factors on the morphology and property of TiO_2 nanotube arrays, Journal of Functional Materials, **45**(6), 06111(2014)
(郭志君, 周 斌, 高 琴, 王立军, 胡 盼, 李玉宝, 张 利, 阳极氧化工艺参数对TiO_2纳米管形貌和性能的影响, 功能材料, **45**(6), 06111(2014))

33 WANG Pu, HE Daihua, LIU Ping, LIU Xinkuan, ZHAO Jun, CHEN Bingyu, Influence of anodic oxidation on hydroxyapatite-TiO2 coating deposited on Ti6Al4V alloy, Chinese Journal of Materials Research, **28**(12), 887(2014)
(王 朴, 何代华, 刘 平, 刘新宽, 赵 君, 陈冰玉, 阳极氧化对钛合金表面HA-TiO_2复合涂层的影响, 材料研究学报, **28**(12), 887(2014))

